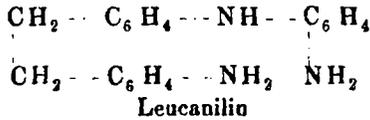
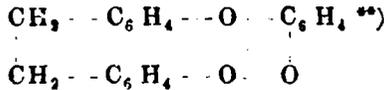


welche die Entstehung aus $C_6H_7N + 2C_7H_9N - 6H$, ferner die Nothwendigkeit des Toluidins zur Bildung des Roths, die Substitution dreier H-Atome durch Alkoholradikale, endlich die Reducirbarkeit zu Leucanilin, in dem 5 H-Atome durch Alkoholradikale ersetzbar sind



erklärt*). Nach dieser Formel ist die Entstehung einer Rosolsäure von der Constitution



zu erwarten, welche keine Hydroxyle enthält. Rosolsäure löst sich nun allerdings in Alkalien auf, aber das Ammoniaksalz dunstet fortwährend NH_3 aus und es ist bisher, trotz wiederholter Versuche, nicht gelungen, wohlcharakterisirte Salze dieser Säure zu bilden. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die Rosolsäure in der That keine Hydroxyle enthält und dass bei ihrer Auflösung in Alkalien nur Anlagerungen von KHO etc. stattfinden in ähnlicher Weise, wie dies beim Uebergang von Isatin in isatinsaure Salze, aus welchen Säuren unverändertes Isatin niederschlagen, der Fall ist.

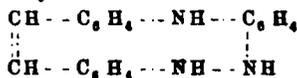
42. A. Pinner: Ueber einige Derivate des Acetals.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XCVII; vorgetragen vom Verf.)

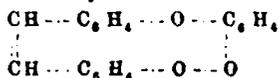
Durch Oxydation des Alkohols mittelst rauchender Salpetersäure erhält man bekanntlich Glyoxal und Glyoxalsäure, die beiden Aldehyde der Oxalsäure, so dass in der C_2 -Reihe alle theoretisch möglichen Aldehyde bis auf einen bekannt sind:

- 1) $CH_3 \text{ --- } CHO$ Acetaldehyd
- 2) $CH_2(OH) \text{ --- } CHO$ Glycolaldehyd (nicht bekannt)
- 3) $CHO \text{ --- } CHO$ Glyoxal
- 4) $CO_2H \text{ --- } CHO$ Glyoxalsäure.

*) Die Formel des Chrysanilins wäre dann:



**) Die Kolbe-Schmitt'sche Rosolsäure und das Dale-Schorlemmer'sche Aurin von der Formel $C_{20}H_{14}O_3.OH_2$ könnte zu dieser in der Beziehung stehen, welche zwischen Rosanilin und Chrysanilin stattfindet:



Ich habe vor längerer Zeit mich damit beschäftigt, den noch fehlenden Aldehyd der Glycolsäure (2) darzustellen, welcher das erste Beispiel eines Aldehyds, der zugleich Alkohol ist, gewesen wäre. Zwar hatte inzwischen Gräbe (Ber. IV, 34) aus dem Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ den Alkohol $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2(OH)$ dargestellt, welcher neben dem Ketonrest CO das alkoholische Hydroxyl enthält; da jedoch von den Fettkörpern selbst kein derartiger Aldehyd-Alkohol gekannt ist und namentlich das erste Glied der Reihe das meiste Interesse darbot, setzte ich meine Bemühungen zur Auffindung desselben fort. Obwohl es mir nun nicht gelungen ist, den gewünschten Aldehyd in grösserer Quantität zu erhalten, sehe ich mich doch genöthigt, meine nicht zum Abschluss gelangte Untersuchung zu veröffentlichen, weil in jüngster Zeit der Bericht des Hrn. O. Meister aus Zürich eine Untersuchung des Hrn. Abeljanz erwähnt, welche denselben Zweck zu erreichen suchte, wenn auch ohne Erfolg. Hr. Abeljanz hat (Ber. IV, 986) aus dem Oxychloräther $CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ durch concentrirte Schwefelsäure den Aldehyd der Glycolsäure zu erhalten gehofft.

Meine Versuche waren folgende: Nachdem eine in kleinerem Maassstabe ausgeführte Reaction, durch Destillation von glycolsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk den Aldehyd zu gewinnen, mich belehrt hatte, dass nur aus sehr grossen Mengen des kostbaren glycolsauren Kalkes eine einigermaassen erhebliche Quantität des Aldehyds zu erhalten wäre, weil der bei Weitem grösste Theil des glycolsauren Kalks dabei verkohlt wird, nahm ich das Acetal als Ausgangspunkt meiner Untersuchung, stellte daraus das Glycolacetal $CH_2(OH) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ dar und hoffte nach der von Hofacker und Beilstein (Ann. 112, 239) angegebenen Methode, das Acetal durch Digeriren mit Eisessig in den Aldehyd verwandeln zu können.

Das von mir benutzte Acetal war durch fractionirte Destillation aus rohem, längere Zeit gelagertem Aldehyd, in der Schering'schen Fabrik dargestellt worden und siedete bei $103^0 - 105^0$. Ich versuchte zuerst das Monochloracetal daraus darzustellen. Chlor wird von Acetal mit Begierde aufgenommen, die Temperatur steigt durch die energische Reaction sehr hoch und muss durch äussere Kühlung niedrig erhalten werden. Die entstandene Salzsäure bleibt vollständig im Acetal zurück. Unterbricht man das Einleiten des Chlors, sobald das Gewicht der Substanz zeigt, dass auf ein Molecül des Acetals ein Molecül Chlor eingetreten ist und unterwirft das Product der Destillation, so findet man, dass die eine Hälfte des Acetals unverändert geblieben ist, die andere dagegen sich in Dichloracetal verwandelt hat. Nur ausserordentlich geringe Mengen von Monochloracetal sind zu gleicher Zeit entstanden.

Anders verläuft die Einwirkung von Brom. Lässt man Brom tropfenweise zu abgekühltem Acetal fließen, so wird dasselbe anfangs unter starkem Zischen aufgenommen, man erhält ein fast ungefärbtes Product, welches sofort nach beendeter Einwirkung mit Wasser gewaschen und mit Soda neutralisirt werden muss, weil die entstandene Bromwasserstoffsäure, welche vollständig in dem Reactionsproduct zurückgehalten wird, so dass dasselbe an der Luft kaum raucht, sehr energisch zersetzend auf das Bromacetal einwirkt. Man erhält auf diese Weise ein schweres, schwach gefärbtes Oel, dessen Geruch die Augen und Schleimhäute stark angreift.

Durch fractionirte Destillation theilt sich dieses Oel in zwei Hälften, von denen die eine unter 100° siedet, die andere zwischen 160° und 180° . Der unter 100° siedende Theil besteht hauptsächlich aus Aldehyd, Bromäthyl, und wahrscheinlich aus gebromten Aldehyden, alle entstanden durch die zersetzende Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf Acetal und Bromacetal. Dieser Theil besitzt den eben erwähnten stechenden und zu Thränen reizenden Geruch. Der zwischen 160° und 180° siedende Theil liefert bald bei weiterer Fractionirung das Monobromacetal.

Das Monobromacetal $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ist eine

farblose, in reinem Zustande nicht unangenehm riechende, unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Bei seiner Destillation spaltet es etwas Bromwasserstoffsäure ab und nimmt zugleich den stechenden Geruch an. Es siedet bei 170° . Um es in reinem Zustande darzustellen, muss man die destillierte Flüssigkeit mit wässriger Natronlauge und dann mit Wasser waschen und trocknen. Die Analyse ergab:

Theorie für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BrO}_2$:	
C = 36.53 %	36.55 %
H = 6.65 %	6.60 %
Br = 40.97 %	40.61 %
O = 15.85 %	16.24 %
	100.00 %

Eine Dampfdichtebestimmung führte zu keinem Resultate, weil es sich zersetzt hatte.

Das Monobromacetal tauscht sein Brom ziemlich schwer aus. Mit alkoholischer Kalilauge digerirt, liefert es das Acetal des Glycolaldehyds oder Oxacetal $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$, mit Natriumalkoholat digerirt das Oxäthylacetal oder den Aether des Glycolacetals, durch alkoholisches Ammoniak dagegen wird es zersetzt, ohne die entsprechende Amidoverbindung zu liefern, weil dieselbe bei der hohen Temperatur, in welcher der Versuch gemacht werden muss, zerstört wird.

Glycolacetal $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdots \text{CH} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ wird erhalten,

wenn Bromacetal mit alkoholischer Kalilauge 12 Stunden lang bei 160° – 180° digerirt wird. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und der nach Verjagung des Aethers bleibende Rückstand abermals zur Zersetzung der letzten Reste unangegriffenen Bromacetals mit alkoholischer Kalilauge bei 160° digerirt und aus der Lösung in Alkohol durch Wasser und Aether getrennt. Das so dargestellte Glycolacetal ist eine farblose, angenehm riechende, bei 167° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, die in ihrem Geruch an Acetal erinnert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Theorie für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$:	
C = 53.63 %	53.73 %
H = 10.12 %	10.44 %
O = 36.25 %	35.83 %
	100.00 %

Die Dampfdichtebestimmung ergab 66.61, während dieselbe der Theorie nach 67 ist ($H = 1$).

Durch concentrirte Schwefelsäure und gasförmige Salzsäure wird das Glycolacetal schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zerstört. Eisessig wirkt in der Kälte nicht ein, bei 100° zeigt sich die beginnende Einwirkung durch schwache Bräunung und bei 120° ist die Zersetzung nach einigen Stunden vollendet. Das Reactionsproduct von etwa 50 Grm. Glycolacetal und Eisessig wurde, um den im entstandenen Essigäther möglicherweise enthaltenen Glycolaldehyd abzuscheiden, zuerst destillirt, wobei eine sehr beträchtliche Menge Kohle zurückblieb, das Destillat mit saurem, schwefligsaurem Natrium ausgeschüttelt, die Natriumbisulfidlösung mit Soda versetzt und destillirt. Das Destillat zeigte zwar einen schwachen Aldehydgeruch, gab auch einen Silber Spiegel; da jedoch keine Hoffnung vorhanden war, den Aldehyd aus seiner wässrigen Lösung abzuscheiden, wurde er durch Schwefelwasserstoff in den geschwefelten Aldehyd übergeführt. In der That erschienen einige Oeltröpfchen, welche den charakteristischen Geruch geschwefelter Aldehyde besaßen, ihre Menge war jedoch zu gering, um sie einer Untersuchung unterwerfen zu können.

Glycolacetaläther $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdots \text{CH} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ Wird

Bromacetal mit concentrirter Natriumalkoholatlösung bei 160° digerirt, so erhält man den Aether des Glycolacetals. Auch hierbei ist es nothwendig, um die letzten Reste Bromacetals zu zersetzen, die Digestion zum zweiten Male mit frischem Natriumalkoholat erfolgen zu lassen. Man erhält alsdann eine farblose, angenehm riechende, bei 164° ohne

Zersetzung siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend.

Gefunden wurden 58.86% C und 11.01% H, die Theorie verlangt für $C_8H_{18}O_3$ 59.26% C und 11.11% H.

Der Glycolacetaläther wird durch starke Säuren vollkommen zerstört.

In gleicher Weise erhält man durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dichloracetal das Acetal des Glyoxals, nur ist es noch schwieriger, das Chlor vollständig durch die Oxäthylgruppen zu ersetzen. Auch nach einer zweimaligen Digestion mit frischem Alkoholat ist es mir nicht gelungen, ein völlig chlorfreies Product zu erhalten.

Das Glyoxalacetal $CH(OC_2H_5)_2 - CH(OC_2H_5)_2$ ist eine farblose, bei ca. 180° ohne Zersetzung siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend. Es erinnert in seinem Geruche kaum noch an Acetal. Durch starke Säuren wird es vollkommen zerstört.

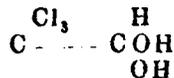
Meine Bemühungen, den Aldehyd der Glycolsäure zu erhalten, setze ich fort, da es Hrn. Abeljanz, wie oben erwähnt, nicht gelungen ist, ihn darzustellen.

43. E. Hagemann: Ueber einige Abkömmlinge des Chlorals.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 4. März.)

Die in dem heute eingegangenen Bericht No. 3 der chemischen Gesellschaft enthaltene Mittheilung von C. Bischoff und A. Pinner veranlasst mich, die Resultate, die ich bis jetzt bei einer grösseren Arbeit über Chloral erhalten habe, zu veröffentlichen. Durch den Wunsch, eine Untersuchung der Einwirkung von chloriger Säure auf Toluol zu einem vorläufigen Abschluss zu bringen, wurde die vorstehende Arbeit einige Zeit unterbrochen und dadurch eine vorläufige Veröffentlichung verzögert.

Die Arbeit wurde von dem Gedanken geleitet, für die Annahme zweier Hydroxylgruppen im Chloralhydrat, also für die Formel:



weitere Belege zu liefern und die nur beschränkte Gültigkeit des Satzes, dass an einem Kohlenstoffatom nicht 2 Hydroxylgruppen liegen können, darzuthun. Ueber Bestimmung der Dampfdichte oder vielmehr Dissociationsgrenze des Chloralhydrats, sowie genauere Angaben über einige bis jetzt erhaltenen Derivate und ihre physikalische